

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200353  
(c) 2003 Thomson Derwent

1/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011686139

WPI Acc No: 1998-103049/199810

XRAM Acc No: C98-034067

XRPX Acc No: N98-082598

Liquid radiation-curable composition giving product with low water absorption, especially for stereolithography - comprises liquid polymerised by free radicals, liquid epoxide resin, cationic and free radical photoinitiators, hydroxyl compound and poly(meth)acrylate with aromatic carbocyclic rings

Patent Assignee: CIBA SPECIALTY CHEM HOLDING INC (CIBA ); CIBA SPECIALTY CHEM CORP (CIBA )

Inventor: SCHULTHESS A; STEINMANN B

Number of Countries: 024 Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 822445	A1	19980204	EP 97810510	A	19970721	199810 B
AU 9731579	A	19980205	AU 9731579	A	19970728	199813
JP 10087791	A	19980407	JP 97218221	A	19970729	199824
CA 2211628	A	19980129	CA 2211628	A	19970725	199828
KR 98009381	A	19980430	KR 9733932	A	19970721	199915
TW 350863	A	19990121	TW 97110701	A	19970728	199926
US 5972563	A	19991026	US 97901303	A	19970728	199952
EP 822445	B1	20000322	EP 97810510	A	19970721	200019
AU 716984	B	20000316	AU 9731579	A	19970728	200024
DE 59701299	G	20000427	DE 501299	A	19970721	200027
			EP 97810510	A	19970721	
ES 2144836	T3	20000616	EP 97810510	A	19970721	200036

Priority Applications (No Type Date): CH 962201 A 19960905; CH 961885 A 19960729

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 822445 A1 G 21 G03C-009/08

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

AU 9731579 A C08L-063/02

JP 10087791 A 18 C08G-059/62

CA 2211628 A G03F-007/038

KR 98009381 A C08L-063/00

TW 350863 A C08L-063/00

US 5972563 A G03F-007/028

EP 822445 B1 G G03C-009/08

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

AU 716984 B C08L-063/02 Previous Publ. patent AU 9731579

DE 59701299 G G03C-009/08 Based on patent EP 822445

ES 2144836 T3 G03C-009/08 Based on patent EP 822445

Abstract (Basic): EP 822445 A

A liquid radiation-curable composition contains liquid components (I) capable of polymerisation by free radicals and also: (a) 40-80 weight % liquid di- or polyfunctional epoxide resin(s) (II); (b) 0.1-10 weight % cationic photoinitiator(s); (c) 0.1-10 weight % free radical photoinitiator(s) and (d) not more than 40 weight % specific hydroxyl (OH) compound (II). The novel features are that: (i) (II) is selected from (d1) phenolic compounds with at least 2 OH groups, (d2) phenolic compounds with at least 2 OH groups reacted with ethylene oxide and/or propylene oxide, (d3) aliphatic OH compounds with not more than 80 carbon (C) atoms and/or (d4) compounds with at least 1 OH group and at least 1 epoxide group and is present in an amount of at least 2 weight %; (ii) the composition contains (e) 4-30 weight % liquid poly(meth)acrylate(s) with a (meth)acrylate functionality more than 2, capable of polymerisation by free radicals; and (iii) (a) and/or (d) contains a substance containing aromatic carbocyclic rings.

Also claimed is a method of producing a cured product by exposing the composition to actinic radiation, especially for making 3 dimensional mouldings by stereolithography and optional post-cure.

USE - The composition is useful for stereolithography, e.g. using electrons, x-rays, ultra-violet or visible light, especially a helium-cadmium, argon, nitrogen, metal vapour or neodymium-yttrium-aluminium garnet laser. It is also useful as adhesive, coating (e.g. for clear coatings on wood, paper, metals, ceramics and other surfaces) or photoresist, e.g. solder stop resist, or for rapid prototyping.

ADVANTAGE - The present hybrid system reduces the water absorption to very low levels, without impairing other important properties, e.g. green strength, mechanical properties after cure and curl factor.

Dwg.0/0

Title Terms: LIQUID; RADIATE; CURE; COMPOSITION; PRODUCT; LOW; WATER; ABSORB; STEREO; LITHO; COMPRISE; LIQUID; POLYMERISE; FREE; RADICAL; LIQUID; EPOXIDE; RESIN; CATION; FREE; RADICAL; PHOTOINITIATOR; HYDROXYL; COMPOUND; POLY; METHO; ACRYLATE; AROMATIC; CARBOCYCLIC; RING

Derwent Class: A12; A14; A21; A89; E19; G02; G03; G06; L03; P83; P84; U11

International Patent Class (Main): C08G-059/62; C08L-063/00; C08L-063/02; G03C-009/08; G03F-007/028; G03F-007/038

International Patent Class (Additional): B29C-035/08; B29C-067/00;

C08F-002/48; C08F-020/20; C08L-063/04; C08L-101/00; G03C-001/00;

G03F-007/027; G03F-007/20; G03F-007/26

File Segment: CPI; EPI; EngPI

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 822 445 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(51) Int Cl.7: **G03C 9/08**, **G03F 7/027**,  
**G03F 7/038**

(21) Anmeldenummer: **97810510.4**

(22) Anmeldetag: **21.07.1997**

(54) **Flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung, insbesondere für die Stereolithographie**  
Liquid radiation-curable compositions, in particular for stereolithography  
Compositions liquides, durcissables par irradiation, en particulier pour la stéréolithographie

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(30) Priorität: **29.07.1996 CH 188596**  
**05.09.1996 CH 220196**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.02.1998 Patentblatt 1998/06**

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding  
Inc.**  
**4057 Basel (CH)**

(72) Erfinder:  
• **Steinmann, Bettina**  
**1724 Praroman (CH)**  
• **Schulthess, Adrian**  
**1734 Tentlingen (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 509 512** **EP-A- 0 605 361**  
**US-A- 4 156 035**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 822 445 B1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung, die sich insbesondere für die Herstellung dreidimensionaler Formkörper mit Hilfe der Stereolithographie eignet, ein Verfahren zur Herstellung eines gehärteten Produkts und insbesondere zur stereolithographischen Herstellung eines dreidimensionalen Formkörpers aus dieser Zusammensetzung.

[0002] Die Herstellung kompliziert geformter dreidimensionaler Körper mit Hilfe der Stereolithographie ist seit längerem bekannt. Man baut hierbei den gewünschten Formkörper aus einer flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzung mit Hilfe einer sich wiederholenden Abfolge zweier Verfahrensschritte (a) und (b) auf, wobei in Schritt (a) eine Schicht der flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzung, deren eine Begrenzung die Oberfläche der Zusammensetzung ist, mit Hilfe von geeigneter, im allgemeinen von einer, bevorzugt computergesteuerten, Laserquelle erzeugten Strahlung innerhalb eines Flächenbereiches gehärtet wird, der der gewünschten Querschnittsfläche des zu bildenden Formkörpers in der Höhe dieser Schicht entspricht, und in Schritt (b) die gehärtete Schicht mit einer neuen Schicht der flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzung überschichtet wird und die Abfolge der Schritte (a) und (b) solange wiederholt wird, bis ein sogenannter Grünling der gewünschten Form fertig ist. Dieser Grünling ist im allgemeinen noch nicht völlig ausgehärtet und muss daher normalerweise noch nachgehärtet werden.

[0003] Die mechanische Festigkeit des Grünlings (Elastizitätsmodul, Bruchfestigkeit), auch als Grünfestigkeit bezeichnet, stellt eine wichtige Eigenschaft des Grünlings dar und wird wesentlich von der Art der eingesetzten Stereolithographieharzzusammensetzung bestimmt. Weitere wichtige Eigenschaften einer Stereolithographieharzzusammensetzung sind u. a. eine hohe Empfindlichkeit für die bei der Härtung zur Anwendung kommende Strahlung und ein möglichst niedriger Curl-Faktor, der eine hohe Formtreue des Grünlings erwarten lässt. Weiterhin sollen beispielsweise die vorgehärteten Materialsichten gut von der flüssigen Stereolithographieharzzusammensetzung benetzbar sein und es soll selbstverständlich nicht nur der Grünling sondern auch der endgültig ausgehärtete Formkörper möglichst gute mechanische Eigenschaften aufweisen.

[0004] Flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzungen für die Stereolithographie, die den oben genannten Anforderungen gerecht werden, sind z. B. in der EP-A-0 605 361 beschrieben. Bei diesen Zusammensetzungen handelt es sich um sogenannte Hybridsysteme enthaltend radikalisch und kationisch photopolymerisierbare Komponenten. Neben der flüssigen radikalisch polymerisierbaren Komponente enthalten diese Zusammensetzungen zumindest:

- (A) 40 bis 80 Gewichtsprozent eines flüssigen difunktionellen oder höherfunktionellen Epoxidharzes oder eines flüssigen Gemisches bestehend aus difunktionellen oder höherfunktionellen Epoxidharzen;
- (B) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines kationischen Photoinitiators oder eines Gemisches kationischer Photoinitiatoren; und
- (C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines radikalischen Photoinitiators oder eines Gemisches radikalischer Photoinitiatoren; und
- (D) bis zu 40 Gewichtsprozent einer bestimmten Hydroxylverbindung.

[0005] Diese Hydroxylkomponente (D) ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus OH-terminierten Polyethern, Polyestern und Polyurethanen und ist in den Zusammensetzungen in einer Menge von mindestens 5 Gewichtsprozent enthalten; die radikalisch polymerisierbare Komponente der genannten Zusammensetzungen enthält ausserdem folgende Bestandteile:

- (E) 0 bis 15 Gewichtsprozent mindestens eines flüssigen Poly(meth-)acrylats mit einer (Meth-)Acrylatfunktionalität von grösser als 2, sowie
- (F) 5 bis 40 Gewichtsprozent mindestens eines flüssigen cycloaliphatischen oder aromatischen Diacrylats,

wobei der Gehalt an Komponente (E) am gesamten (Meth-)acrylatgehalt höchstens 50 Gewichtsprozent beträgt.

[0006] Die genannten Stereolithographieharzzusammensetzungen führen allerdings zu Formkörpern, die noch eine relativ hohe Wasseraufnahme zeigen, was in manchen Fällen unerwünscht ist. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die genannten Hybridsysteme so zu verbessern, dass die Wasseraufnahme eines mit ihrer Hilfe hergestellten Formkörpers abnimmt. Hierbei sollen die übrigen für die Stereolithographie wichtigen Eigenschaften, wie z. B. die oben schon genannten Eigenschaften, zumindest weitgehend erhalten bleiben.

[0007] Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe dadurch gelöst, dass eine flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung zur Verfügung gestellt wird, die neben einer flüssigen radikalisch polymerisierbaren Komponente zumindest die folgenden weiteren Komponenten enthält:

- (A) 40 bis 80 Gewichtsprozent eines flüssigen difunktionellen oder höherfunktionellen Epoxidharzes oder eines flüssigen Gemisches bestehend aus difunktionellen oder höherfunktionellen Epoxidharzen;

## EP 0 822 445 B1

(B) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines kationischen Photoinitiators oder eines Gemisches kationischer Photoinitiatoren; und

(C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines radikalischen Photoinitiators oder eines Gemisches radikalischer Photoinitiatoren; und zusätzlich zu den oben genannten Komponenten

5 (D) bis zu 40 Gewichtsprozent einer Hydroxylverbindung wobei die Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

(D1) phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen,

10 (D2) phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt sind,

(D3) aliphatischen Hydroxylverbindungen mit maximal 80 Kohlenstoffatomen,

(D4) Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Epoxidgruppe und

(D5) einem Gemisch aus mindestens 2 der unter (D1) bis (D4) genannten Verbindungen,

15 und die Komponente (D) in einer Menge von mindestens 2 Gewichtsprozent in den Zusammensetzungen enthalten ist,

die radikalisch polymerisierbare Komponente zumindest

20 (E) 4 bis 30 Gewichtsprozent mindestens eines flüssigen Poly(meth-)acrylats mit einer (Meth-)Acrylatfunktionalität von grösser als 2 enthält, und zumindest eine der Komponenten (A) oder (D) Substanzen enthält, die aromatische Kohlenstoffringe in ihrem Molekül aufweisen.

[0008] Als eine fakultative weitere Komponente kann die erfindungsgemässe Zusammensetzung insbesondere noch (F) ein oder mehrere Di(meth-)acrylate enthalten, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 40 Gewichtsprozent.

25 [0009] Bei den Epoxyharzen, die in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen Verwendung finden können, handelt es sich zweckmässigerweise um bei Raumtemperatur flüssige Harze, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe (Oxiranring) im Molekül besitzen. Solche Harze können eine aliphatische, aromatische, cycloaliphatische, araliphatische oder heterocyclische Struktur haben; sie enthalten Epoxidgruppen als Seitengruppen, oder diese Gruppen bilden einen Teil eines alicyclischen oder heterocyclischen Ringsystems. Epoxyharze dieser Typen sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich.

30 [0010] Polyglycidyl- und Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ester sind ein Beispiel für geeignete Epoxidharze. Sie sind erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. Glycerindichlorhydrin bzw.  $\beta$ -Methyl-epichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in Gegenwart von Basen. Als Verbindungen mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können hierbei z. B. aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden, wie Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure. Genauso können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie

35 beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure. Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure oder Pyromellitsäure, oder auch auch carboxyterminierte Addukte, z.B. von Trimellitsäure und Polyolen, wie beispielsweise Glycerin oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, verwendet werden.

40 [0011] Polyglycidyl- oder Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ether erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und einem geeignet substituierten Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschliessender Alkalibehandlung können ebenfalls verwendet werden. Ether dieses Typs leiten sich beispielsweise ab von acyclischen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol, oder Poly-

45 (oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Bistrimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen. Geeignete Glycidylether sind aber auch aus cycloaliphatischen Alkoholen erhältlich, wie 1,3- oder 1,4-Dihydroxycyclohexan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan oder 1,1-Bis-(hydroxymethyl)cyclohex-3-en, oder sie besitzen aromatische Kerne, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder

50 p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan.

[0012] Besonders wichtige Vertreter von Polyglycidyl- oder Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ethern basieren auf Phenolen, entweder auf einkernigen Phenolen, wie beispielsweise auf Resorcin oder Hydrochinon, oder auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise auf Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), oder auf unter sauren Bedingungen erhaltenen Kondensationsprodukten von Phenolen oder Kresolen mit Formaldehyd, wie Phenol-Novolake und Kresol-Novolake. Diese Verbindungen sind als Epoxidharze für die vorliegende Erfindung besonders bevorzugt, insbesondere Diglycidylether auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol F und deren Gemische(n).

55 [0013] Poly-(N-glycidyl)-Verbindungen sind ebenso für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet und bei-

spielsweise erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen kann es sich zum Beispiel um n-Butylamin, Anilin, Toluidin, m-Xylylendiamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan handeln. Zu den Poly-(N-glycidyl)-Verbindungen zählen beispielsweise aber auch N,N'-Diglycidyl-derivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und N,N'-Diglycidyl-derivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

**[0014]** Auch Poly-(S-glycidyl)-Verbindungen kommen für die Komponente (A) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen in Frage, z. B. Di-S-glycidyl-derivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether, ableiten.

**[0015]** Beispiele für Epoxidverbindungen, worin die Epoxidgruppen einen Teil eines alicyclischen oder heterocyclischen Ringsystems bilden, sind unter anderem Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ethan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methandiglycidylether, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propandiglycidylether, 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxy-6-methyl-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat, Di-(3,4-epoxycyclohexylmethyl)hexandioat, Di-(3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexylmethyl)hexandioat, Ethylenbis-(3,4-epoxycyclohexancarboxylat), Ethandiol-di-(3,4-epoxycyclohexylmethyl)-ether, Vinylcyclohexendioxid, Dicyclopentadiendiepoxyd oder 2-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexan-1,3-dioxan.

**[0016]** Es lassen sich aber auch Epoxyharze einsetzen, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind. Zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Tri-glycidyl-derivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyl-oxyp-ropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyl-oxyl-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

**[0017]** Denkbar ist weiterhin der Einsatz flüssiger vorreagierter Addukte von Epoxyharzen, wie den oben genannten, mit Härtern für Epoxyharze.

**[0018]** Selbstverständlich können auch flüssige Mischungen von Epoxyharzen in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen verwendet werden.

**[0019]** Als Komponente (B) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen lassen sich eine Vielzahl bekannter und in der Technik erprobter kationischer Photoinitiatoren für Epoxyharze einsetzen. Dabei handelt es sich beispielsweise um Oniumsalze mit Anionen schwacher Nukleophilie. Beispiele dafür sind Haloniumsalze, Iodosylsalze oder Sulfoni-umsalze, wie sie in der EP-A-0 153 904 beschrieben sind, Sulfoxoniumsalze, wie beispielsweise in der EP-A-0 035 969, EP-A-0 044 274, EP-A-0 054 509 und der EP-A-0 164 314 beschrieben, oder Diazoniumsalze, wie beispielsweise in der US-A-3,708,296 beschrieben. Weitere kationische Photoinitiatoren sind Metallocensalze, wie beispielsweise in den EP-A-0 094 914 und der EP-A-0 094 915 beschrieben.

**[0020]** Eine Übersicht über weitere gängige Oniumsalzinitiatoren und/oder Metallocensalze bieten "UV-Curing, Sci-ence and Technology", (Editor: S.P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stanford, Connecticut, USA) oder "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Vol. 3 (edited by P. K. T. Oldring).

**[0021]** Bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (B) eine Verbindung der Formeln (B-I), (B-II) oder (B-III)



# EP 0 822 445 B1

worin  $R_{1B}$ ,  $R_{2B}$ ,  $R_{3B}$ ,  $R_{4B}$ ,  $R_{5B}$ ,  $R_{6B}$ , und  $R_{7B}$  unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch geeignete Reste substituiertes  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeuten, und

$A^-$   $CF_3SO_3^-$  oder ein Anion der Formel  $[LQ_{mB}]^-$  bedeutet, worin

L Bor, Phosphor, Arsen oder Antimon darstellt,

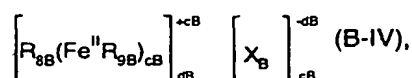
Q ein Halogenatom ist oder ein Teil der Reste Q in einem Anion  $LQ_m^-$  auch Hydroxyl gruppen sein kann und

mB eine ganze Zahl ist, die der um 1 vergrößerten Wertigkeit von L entspricht.

**[0022]** Beispiele für  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl sind hierbei Phenyl, Naphthyl, Anthryl und Phenanthryl. Gegebenenfalls vorliegende Substituenten für geeignete Reste sind Alkyl, bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl oder die verschiedenen Pentyl- oder Hexyl-Isomere, Alkoxy, bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy oder Hexoxy, Alkylthio, bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio, wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio, Pentylthio oder Hexylthio, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, Aminogruppen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Arylthio, wie Phenylthio. Beispiele für bevorzugte Halogenatome Q sind Chlor und insbesondere Fluor. Bevorzugte Anionen  $LQ_{mB}$  sind  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$  und  $SbF_5(OH)^-$ .

**[0023]** Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (B) eine Verbindung der Formel (B-III), worin  $R_{5B}$ ,  $R_{6B}$  und  $R_{7B}$  Aryl sind, wobei Aryl vor allem Phenyl oder Biphenyl oder Gemische dieser beiden Gruppen bedeutet.

**[0024]** Weiterhin bevorzugt sind Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (B) eine Verbindung der Formel (B-IV)



worin

cB 1 oder 2 bedeutet,

dB 1, 2, 3, 4 oder 5 ist,

$X_B$  für ein nicht nukleophiles Anion, insbesondere  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $C_2F_5SO_3^-$ ,  $n-C_3F_7SO_3^-$ ,  $n-C_4F_9SO_3^-$ ,  $n-C_6F_{13}SO_3^-$  und  $n-C_8F_{17}SO_3^-$  steht,

$R_{8B}$  ein p-Aren ist und

$R_{9B}$  ein Anion eines p-Arens, insbesondere ein Cyclopentadienylanion, bedeutet.

**[0025]** Beispiele für p-Arene als  $R_{8B}$  und Anionen von p-Arenen  $R_{9B}$  als findet man in der EP-A-0 094 915. Beispiele für bevorzugte p-Arene als  $R_{8B}$  sind Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Methoxybenzol, Methyl-naphthalin, Pyren, Perylen, Stilben, Diphenylenoxid und Diphenylsulfid. Insbesondere bevorzugt sind Cumol, Methyl-naphthalin oder Stilben. Beispiele für nicht nukleophile Anionen  $X^-$  sind  $FSO_3^-$ , Anionen von organischen Sulfonsäuren, von Carbonsäuren oder von Anionen  $LQ_{mB}^-$ . Bevorzugte Anionen leiten sich ab von teilfluor- oder perfluoraliphatischen oder teilfluor- oder perfluoraromatischen Carbonsäuren, wie  $CF_3SO_3^-$ ,  $C_2F_5SO_3^-$ ,  $n-C_3F_7SO_3^-$ ,  $n-C_4F_9SO_3^-$ ,  $n-C_6F_{13}SO_3^-$ ,  $n-C_8F_{17}SO_3^-$ , oder insbesondere von teilfluor- oder perfluoraliphatischen oder teilfluor- oder perfluoraromatischen organischen Sulfonsäuren, z. B. von  $C_6F_5SO_3^-$ , oder es handelt sich bevorzugt um Anionen  $LQ_{mB}^-$ , wie  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $SbF_5(OH)^-$ . Bevorzugt sind  $PF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $C_2F_5SO_3^-$ ,  $n-C_3F_7SO_3^-$ ,  $n-C_4F_9SO_3^-$ ,  $n-C_6F_{13}SO_3^-$  und  $n-C_8F_{17}SO_3^-$ .

**[0026]** Die Metallocensalze können auch in Kombination mit Oxidationsmitteln eingesetzt werden. Solche Kombinationen sind in der EP-A-0 126 712 beschrieben.

**[0027]** Zur Erhöhung der Lichtausbeute können je nach Initiator-typ auch Sensibilisatoren eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe oder aromatische Ketoverbindungen. Spezifische Beispiele bevorzugter Sensibilisatoren sind in der EP-A-0 153 904 erwähnt.

**[0028]** In den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können als Komponente (C) alle Typen von Photoinitiatoren eingesetzt werden, welche bei der entsprechenden Bestrahlung freie Radikale bilden. Typische Vertreter radikalischer Photoinitiatoren sind Benzoin, wie Benzoin, Benzoinether, wie Benzoinmethylether, Benzoinethylether und Benzoinisopropylether, Benzoinphenylether und Benzoinacetat, Acetophenone, wie Acetophenon, 2,2-Dimethoxyacetophenon und 1,1-Dichloracetophenon, Benzil, Benzilketale, wie Benzildimethylketal und Benzildiethylketal, Anthrachinone, wie 2-Methylantrachinon, 2-Ethylantrachinon, 2-tert-Butylantrachinon, 1-Chlorantrachinon und

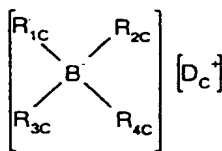
# EP 0 822 445 B1

2-Amylanthrachinon, ferner Triphenylphosphin, Benzoylphosphinoxide, wie beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Luzirin® TPO), Bis-acylphosphonoxyde, Benzophenone, wie Benzophenon und 4,4'-Bis-(N,N'-dimethylamino)-benzophenon, Thioxanthone und Xanthone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Quinoxalinderivate oder 1-Phenyl-1,2-propandion-2-O-benzoyloxim, 1-Aminophenylketone oder 1-Hydroxyphenylketone, wie 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Phenyl-(1-hydroxyisopropyl)-keton und 4-Isopropylphenyl-(1-hydroxyisopropyl)-keton, welche alle bekannte Verbindungen darstellen.

**[0029]** Besonders geeignete radikalische Photoinitiatoren, welche gewöhnlich in Kombination mit einem He/Cd-Laser als Lichtquelle verwendet werden, sind Acetophenone, wie 2,2-Dialkoxybenzophenone und 1-Hydroxyphenylketone, beispielsweise 1-Hydroxycyclohexylphenylketon oder 2-Hydroxyisopropylphenylketon (= 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon), insbesondere aber 1-Hydroxycyclohexylphenylketon.

**[0030]** Eine Klasse von Photoinitiatoren (C), die gewöhnlich bei Verwendung von Argonion-Lasern eingesetzt wird, sind die Benzilketale, wie beispielsweise Benzildimethylketal. Insbesondere verwendet man als Photoinitiator ein α-Hydroxyphenylketon, Benzildimethylketal oder 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.

**[0031]** Eine weitere Klasse von geeigneten Photoinitiatoren (C) stellen die ionischen Farbstoff-Gegenionverbindungen (ionic dye-counter ion compound) dar, welche in der Lage sind, aktinische Strahlen zu absorbieren und freie Radikale zu erzeugen, die die Polymerisation der Acrylate initiieren können. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, welche ionische Farbstoff-Gegenionverbindungen enthalten, können auf diese Weise variabler mit sichtbarem Licht im einstellbaren Wellenlängenbereich von 400-700 nm gehärtet werden. Ionische Farbstoff-Gegenionverbindungen und deren Wirkungsweise sind bekannt, beispielsweise aus der EP-A-O 223 587 und den US-Patenten 4,751,102, 4,772,530 und 4,772,541. Als Beispiele für geeignete ionische Farbstoff-Gegenionverbindungen seien genannt die anionischen Farbstoff-Jodoniumionkomplexe, die anionischen Farbstoff-Pyrylliumionkomplexe und insbesondere die kationischen Farbstoff-Boratanionverbindungen der folgenden Formel



worin  $D_C^+$  für einen kationischen Farbstoff steht und  $R_{1C}$ ,  $R_{2C}$ ,  $R_{3C}$  und  $R_{4C}$  unabhängig voneinander je ein Alkyl, Aryl, Alkaryl, Allyl, Aralkyl, Alkenyl, Alkynyl, eine alicyclische oder gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Gruppe bedeuten. Bevorzugte Definitionen für die Reste  $R_{1C}$  bis  $R_{4C}$  können beispielsweise aus EP-A-O 223 587 entnommen werden.

**[0032]** Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen als Photoinitiator (C) ein 1-Hydroxyphenylketon, insbesondere 1-Hydroxycyclohexylphenylketon.

**[0033]** Die Photoinitiatoren (B) und (C) werden in wirksamen Mengen zugesetzt, das heisst, in Mengen von 0,1 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung. Wenn die erfindungsgemässen Zusammensetzungen für stereolithographische Verfahren verwendet werden, wobei normalerweise Laserstrahlen eingesetzt werden, ist es wesentlich, dass die Absorptionseffizienz der Zusammensetzung durch Typ und Konzentration der Photoinitiatoren so abgestimmt wird, dass die Härtungstiefe bei normaler Lasergeschwindigkeit ungefähr 0,1 bis 2,5 mm beträgt. Bevorzugt liegt die Gesamtmenge an Photoinitiatoren in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen zwischen 0,5 und 6 Gewichtsprozent.

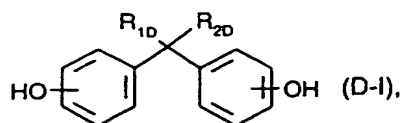
**[0034]** Die erfindungsgemässen Gemische können auch verschiedene Photoinitiatoren enthalten, welche gegenüber Strahlen von Emissionslinien unterschiedlicher Wellenlängen verschieden empfindlich sind. Man erreicht dadurch beispielsweise eine bessere Ausnützung einer UV/VIS-Lichtquelle, welche Emissionslinien unterschiedlicher Wellenlänge ausstrahlt. Vorteilhaft ist es dabei, wenn die verschiedenen Photoinitiatoren so ausgewählt und in einer solchen Konzentration eingesetzt werden, dass bei den verwendeten Emissionslinien eine gleiche optische Absorption erzeugt wird.

**[0035]** Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen die Komponente (D) in einer Menge von mindestens 5, insbesondere von mindestens 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E).

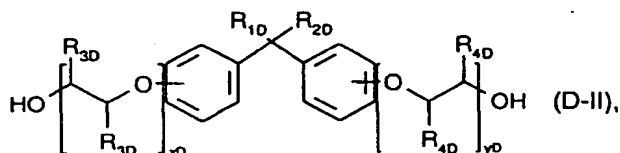
**[0036]** Die Komponente (D) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen ist vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus

(D1) den Dihydroxybenzolen, Trihydroxybenzolen und den Verbindungen der Formel (D-1):





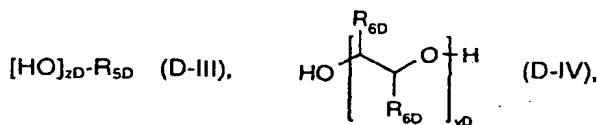
10  $\text{R}_{1\text{D}}$  und  $\text{R}_{2\text{D}}$  worin  
(D2) ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten;  
den Verbindungen der Formel (DII):



20 worin

25  $\text{R}_{1\text{D}}$  und  $\text{R}_{2\text{D}}$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;  
 $\text{R}_{3\text{D}}$  und  $\text{R}_{4\text{D}}$  alle unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  
xD sowie yD jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeuten;

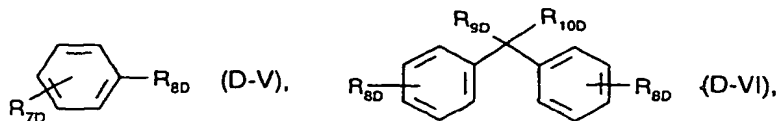
(D3) Trimethylolpropan, Glycerin, Ricinusöl (Kastoröl) und den Verbindungen der Formel (D-III) und (D-IV):



35 worin

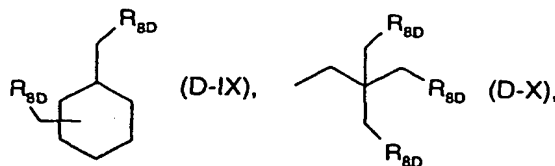
40  $\text{R}_{5\text{D}}$  ein unverzweigter oder verzweigter (zD)-wertiger  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ Alkanrest, bevorzugt ein (zD)-wertiger  $\text{C}_2\text{-C}_6$ Alkanrest,  
 $\text{R}_{6\text{D}}$  alle unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,  
zD eine ganze Zahl von 1 bis 4 und  
vD eine ganze Zahl von 2 bis 20 bedeuten; sowie

45 (D4) den Verbindungen der Formel (D-V), (D-VI), (D-VII), (D-VIII) (D-IX) und (D-X):

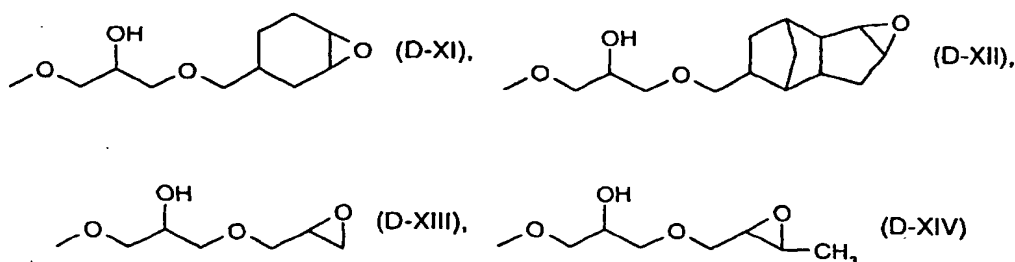




(D-VIII),



worin  $R_{7D}$ ,  $R_{9D}$  und  $R_{10D}$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $R_{8D}$  jeweils eine Gruppe ausgewählt aus den Gruppen der Formel (D-XI), (D-XII), (D-XIII) und (D-XIV):

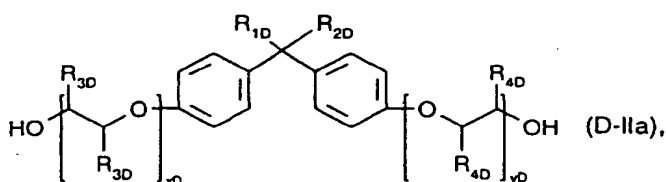


bedeuten.

**[0037]** Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen der obigen Formeln (D-I), (D-II), (D-V), (D-VI) und (D-IX) um die jeweiligen 1,4-Derivate beziehungsweise Bis-1,4-Derivate.

**[0038]** Die Verbindungen der Formeln (D-I) bis (D-X) und Methoden zu ihrer Herstellung sind dem Fachmann bekannt.

**[0039]** Bevorzugt besteht die Komponente (D) der erfindungsgemässen Zusammensetzungen aus (D2) phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt sind, insbesondere aus den Verbindungen der Formel (D-IIa):



worin

$R_{1D}$  und  $R_{2D}$  beide ein Wasserstoffatom oder beide eine Methylgruppe;

$R_{3D}$  und  $R_{4D}$  alle unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $x_D$  sowie  $y_D$  jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeuten.

**[0040]** Die in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen als Komponente (E) verwendeten flüssigen Poly(meth-)acrylate mit einer (Meth-)Acrylatfunktionalität von grösser als zwei können beispielsweise tri-, tetra- oder penta-funktionelle monomere oder oligomere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Acrylate oder Methacrylate sein. Die Verbindungen weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von 200 bis 500 auf.

[0041] Als aliphatische polyfunktionelle (Meth-)acrylate eignen sich beispielsweise die Triacrylate und Trimethacrylate von Hexan-2,4,6-triol, Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan, ethoxyliertes oder propoxyliertes Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan und die hydroxygruppenhaltigen Tri(meth-)acrylate, die durch Umsetzung von Triepoxidverbindungen, wie beispielsweise die Triglycidylether von den genannten Triolen, mit (Meth-)acrylsäure erhalten werden. Weiterhin können zum Beispiel Pentaerythritoltetraacrylat, Bistrimethylolpropanetraacrylat, Pentaerythritolmonohydroxytriacrylat oder -methacrylat oder Dipentaerythritolmonohoxypentaacrylat oder -methacrylat verwendet werden.

[0042] Ausserdem können z. B. polyfunktionelle Urethanacrylate oder Urethanmethacrylate verwendet werden. Diese Urethan(meth-)acrylate sind dem Fachmann bekannt und können in bekannter Weise hergestellt werden, indem man beispielsweise ein hydroxyterminiertes Polyurethan mit Acrylsäure oder Methacrylsäure umsetzt, oder indem man ein isocyanatterminiertes Präpolymer mit Hydroxyalkyl(meth-)acrylaten zum Urethan(meth-)acrylat umsetzt.

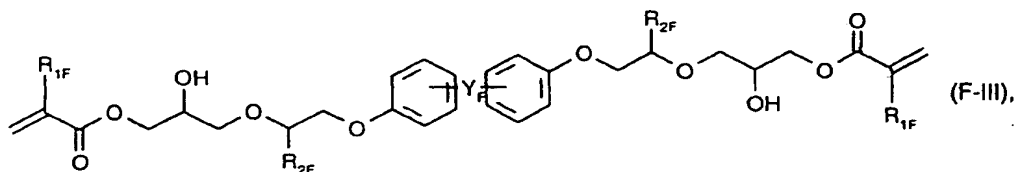
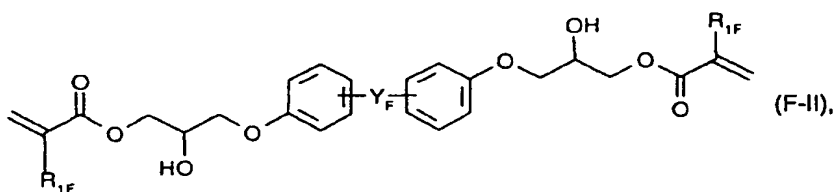
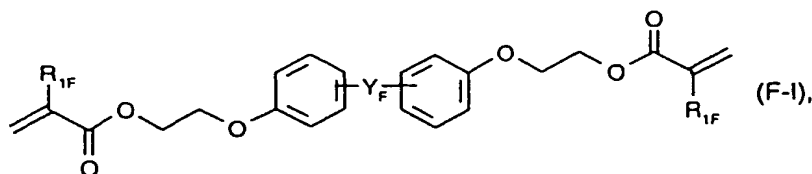
[0043] Als aromatische Tri(meth-)acrylate eignen sich beispielsweise die Umsetzungsprodukte aus Triglycidylethern dreiwertiger Phenole und drei Hydroxygruppen aufweisende Phenol- oder Kresolnovolake mit (Meth-)acrylsäure.

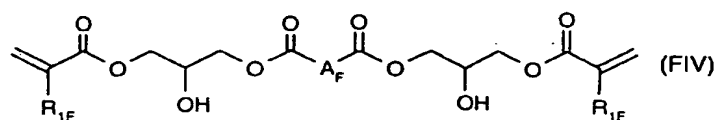
[0044] Die als Komponente (E) eingesetzten (Meth-)acrylate stellen bekannte Verbindungen dar und sind zum Teil im Handel erhältlich, beispielsweise von der Firma SARTOMER Company unter Produktebezeichnungen wie SR0295, SR0350, SR0351, SR0367, SR0399, SR0444, SR0454 oder SR09041.

[0045] Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin die Komponente(E) ein Tri(meth-)acrylat oder ein Penta(meth-)acrylat ist.

[0046] Für die Di(meth-)acrylatkomponente (F) eignen sich beispielsweise die Di(meth-)acrylate von cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen, wie 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol S, ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol A, ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol F oder ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol S. Solche Di(meth-)acrylate sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich.

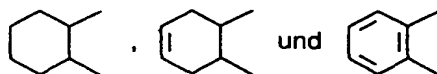
[0047] Als Di(meth-)acrylate können auch Verbindungen der Formeln (F-I), (F-II), (F-III) oder (F-IV)





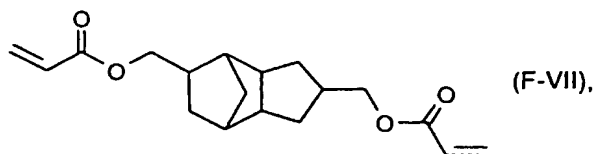
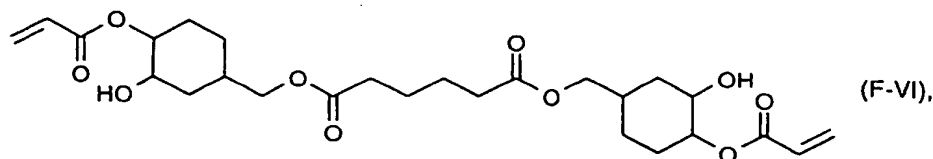
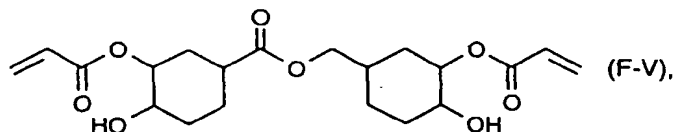
eingesetzt werden, worin

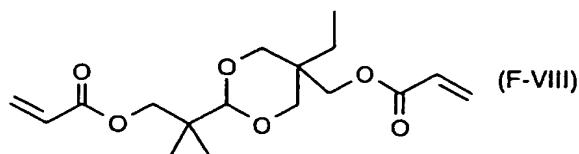
- $\text{R}_{1\text{F}}$  ein Wasserstoffatom oder Methyl bedeutet,  
 $\text{Y}_{\text{F}}$  für eine direkte Bindung,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ en,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{SO}_2\text{-}$  oder  $-\text{CO}-$  steht,  
 $\text{R}_{2\text{F}}$  für eine  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ gruppe, eine unsubstituierte oder durch eine oder mehrere  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ gruppen, Hydroxygruppen oder Halogenatome substituierte Phenylgruppe, oder für einen Rest der Formel  $-\text{CH}_2\text{-OR}_{3\text{F}}$  steht, worin  
 $\text{R}_{3\text{F}}$  eine  $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ gruppe oder Phenylgruppe bedeutet und  
 $\text{A}_{\text{F}}$  einen Rest ausgewählt aus den Resten der Formeln



darstellt.

- [0048]** Ferner können als Di(meth-)acrylate beispielsweise auch Verbindungen der Formeln (F-V), (F-VI), (F-VII) oder (F-VIII)





10 verwendet werden. Diese Verbindungen der Formel (F-I) bis (F-VIII) sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich. Ihre Herstellung ist weiterhin in der EP-A-0 646 580 beschrieben.

[0049] Oft ist es auch zweckmässig, den erfindungsgemässen Zusammensetzungen weitere Bestandteile zusetzen, z. B. übliche Additive, wie Reaktivverdünner, z. B. Propylencarbonat, Propylencarbonatpropenylether oder Lactone, Stabilisatoren, z. B. UV-Stabilisatoren, Polymerisationsinhibitoren, Trennmittel, Benetzungsmittel, Verlaufsmittel, Sensibilisatoren, Antiabsetzmittel, oberflächenaktive Mittel, Farbstoffe, Pigmente oder Füllstoffe. Diese werden jeweils  
15 in einer für den erwünschten Zweck wirksamen Menge eingesetzt und machen bevorzugt insgesamt bis zu 20 Gewichtsprozent der erfindungsgemässen Zusammensetzungen aus. Insbesondere Füllstoffe können aber auch in grösseren Mengen noch sinnvoll sein, z. B. in Mengen bis zu 75 Gewichtsprozent.

[0050] Besonders bevorzugt sind erfindungsgemässe Zusammensetzungen, bei denen sowohl die Komponente (A) als auch die Komponente (D) Substanzen enthält, die aromatische Kohlenstoffringe in ihrem Molekül aufweisen. Bevorzugt enthält bei diesen Zusammensetzungen die Komponente (A) einen oder mehrere aromatische Glycidylether, insbesondere Diglycidylether auf Basis von Bisphenolen, insbesondere auf Basis von Bisphenol A, Bisphenol F und Gemischen derartiger Diglycidylether.

[0051] Besonders gute Eigenschaften weisen erfindungsgemässe Zusammensetzungen auf, enthaltend:

25 (A1) 20 bis 60 Gewichtsprozent eines aromatischen difunktionellen oder höherfunktionellen Polyglycidylethers oder eines flüssigen Gemisches bestehend aus aromatischen difunktionellen oder höherfunktionellen Polyglycidylethern;

30 (A2) 0 bis 50 Gewichtsprozent eines aliphatischen oder cycloaliphatischen difunktionellen oder höherfunktionellen Glycidylethers;

(B) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines kationischen Photoinitiators oder eines Gemisches kationischer Photoinitiatoren; und

(C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines radikalischen Photoinitiators oder eines Gemisches radikalischer Photoinitiatoren;

35 (D) 5 bis 40 Gewichtsprozent einer phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen und/oder einer phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt ist;

(E) 4 bis 30 Gewichtsprozent mindestens eines flüssigen Poly(meth-)acrylats mit einer (Meth-)acrylatfunktionalität von grösser als 2,

40 (F) 0 bis 20 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Di(meth-)acrylate und

(G) 0 bis 10 Gewichtsprozent eines Reaktiwerdünners.

[0052] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthält:

45 (A) 40 bis 80 Gewichtsprozent eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen difunktionellen oder höherfunktionellen Glycidylethers oder eines Gemisches derartiger Harze;

(B) 2 bis 5 Gewichtsprozent eines kationischen Photoinitiators oder eines Gemisches kationischer Photoinitiatoren, insbesondere eines Sulfoniumsalzphotoinitiators;

50 (C) 0,5 bis 2 Gewichtsprozent eines radikalischen Photoinitiators oder eines Gemisches radikalischer Photoinitiatoren, insbesondere eines 1-Hydroxyphenylketons;

(D) 10 bis 20 Gewichtsprozent einer phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt ist;

(E) 4 bis 10 Gewichtsprozent mindestens eines flüssigen Poly(meth-)acrylats mit einer (Meth-)acrylatfunktionalität von grösser als 2,

55 (F) 4 bis 10 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Di(meth-)acrylate.

[0053] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vormischen einzelner Komponenten und anschliessendes Vermischen dieser Vormischungen oder durch

Vermischen aller Komponenten mittels üblicher Vorrichtungen, wie Rührbehälter, in Abwesenheit von Licht und gegebenenfalls bei leicht erhöhter Temperatur.

[0054] Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können durch Bestrahlen mit aktinischem Licht, beispielsweise mittels Elektronen-, Röntgenstrahlen, UV- oder VIS-Licht, vorzugsweise mit Strahlen im Wellenlängenbereich von 280-650 nm polymerisiert werden. Besonders geeignet sind Laserstrahlen von HeCd, Argon oder Stickstoff sowie Metalldampf- und NdYAG-Laser. Es ist dem Fachmann bekannt, dass für jede gewählte Lichtquelle der geeignete Photoinitiator ausgewählt und gegebenenfalls sensibilisiert werden muss. Man hat erkannt, dass die Eindringtiefe der Strahlen in die zu polymerisierende Zusammensetzung und die Arbeitsgeschwindigkeit in direktem Zusammenhang mit dem Absorptionskoeffizienten und der Konzentration des Photoinitiators stehen. In der Stereolithographie werden vorzugsweise solche Photoinitiatoren eingesetzt, welche die höchste Anzahl von entstehenden freien Radikalen beziehungsweise kationischen Partikeln bewirken und die grösste Strahlungseindringtiefe in die zu polymerisierenden Zusammensetzungen ermöglichen.

[0055] Einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung eines gehärteten Produkts, bei dem man Zusammensetzungen, wie sie oben beschrieben sind, mit aktinischer Strahlung behandelt. Beispielsweise können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen hierbei als Klebstoffe, als Beschichtungsmittel, als Photoresists, z. B. als Lötstoppresist, oder für das Rapid-Prototyping, insbesondere jedoch für die Stereolithographie verwendet werden. Werden die erfindungsgemässen Gemische als Beschichtungsmittel eingesetzt, so erhält man klare und harte Beschichtungen auf Holz, Papier, Metall, Keramik oder anderen Oberflächen. Die Beschichtungsdicke kann dabei sehr variieren und etwa von 0,01 mm bis etwa 1 mm betragen. Aus den erfindungsgemässen Gemischen können Reliefbilder für gedruckte Schaltungen oder Druckplatten direkt durch Bestrahlen der Gemische hergestellt werden, beispielsweise mittels eines computergesteuerten Laserstrahls geeigneter Wellenlänge oder unter Anwendung einer Photomaske und einer entsprechenden Lichtquelle.

[0056] Eine spezielle Ausführungsform des vorgenannten Verfahrens ist ein Verfahren zur stereolithographischen Herstellung eines dreidimensionalen Formkörpers, bei dem man den Körper aus einer erfindungsgemässen Zusammensetzung mit Hilfe einer sich wiederholenden abwechselnden Abfolge von Verfahrensschritten (a) und (b) aufbaut, wobei in Schritt (a) eine Schicht der Zusammensetzung, deren eine Begrenzung die Oberfläche der Zusammensetzung ist, mit Hilfe von geeigneter Strahlung innerhalb eines Flächenbereiches gehärtet wird, der der gewünschten Querschnittsfläche des zu bildenden dreidimensionalen Körpers in der Höhe dieser Schicht entspricht, in Schritt (b) die frisch gehärtete Schicht mit einer neuen Schicht der flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzung überschichtet wird, diese Abfolge der Schritte (a) und (b) solange wiederholt wird, bis ein Körper mit der gewünschten Form gebildet ist. Bei diesem Verfahren wird als Strahlungsquelle vorzugsweise ein Laserstrahl verwendet, der besonders bevorzugt computergesteuert ist.

[0057] Im allgemeinen erfolgt weiterhin nach der oben beschriebenen ersten Strahlungshärtung, bei der die sogenannten Grünlinge erhalten werden, die noch keine ausreichende Festigkeit zeigen, die endgültige Aushärtung der Formkörper durch Erhitzen und/oder weiteres Bestrahlen.

[0058] Der Ausdruck "flüssig" ist in dieser Anmeldung mit "bei Raumtemperatur flüssig" gleichzusetzen, wenn nichts anderes gesagt ist, wobei unter Raumtemperatur im allgemeinen eine Temperatur zwischen 5° und 40 °C, bevorzugt zwischen 10° und 30 °C, zu verstehen ist.

#### 40 Beispiele:

[0059] Die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Handelsnamen der Komponenten entsprechen den aus der nachfolgenden Tabelle entnehmbaren chemischen Substanzen.

Handelsname	Chemische Bezeichnung
Araldit GY 250	Bisphenol-A-diglycidylether
Araldit PY 306	Bisphenol-F-diglycidylether
Araldit CY 179	3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat
Araldit DY 026	Butandiol-diglycidylether
Araldit DY 0395	Trimethylolpropantriglycidylether
Araldit DY 0396	Cyclohexandimethanoldiglycidylether
Cyrcure UVI 6974	Gemisch aus $(C_6H_5)S(C_6H_4)-S^+(C_6H_5)_2SbF_6^-$ und $F_6Sb^-(C_6H_5)_2S^+(C_6H_4)S(C_6H_4)-S^+(C_6H_5)_2SbF_6^-$

# EP 0 822 445 B1

(fortgesetzt)

Handelsname	Chemische Bezeichnung
Irgacure 184	1-Hydroxycyclohexylphenylketon
Dianol 320	Propoxyliertes Bisphenol A
Dianol 2211	Ethoxyliertes Bisphenol A
Sartomer SR 399 Sartomer SR 9041	Dipentaerythritolmonohydroxypentacrylat
Novacure 3700	Bisphenol-A-diglycidyletherdiacrylat
Sartomer SR 348	Dimethacrylat von ethoxyliertem Bisphenol A
Pleximon V773	Neopentylglycoldimethacrylat
Sartomer SR 238	Hexandioldiacrylat

[0060] Die in den Beispielen angegebenen Formulierungen werden hergestellt, indem die Komponenten mit einem Rührer bei 60°C so lange vermischt werden, bis eine homogene Zusammensetzung erhalten wird. Die physikalischen Daten für die Formulierungen werden wie folgt erhalten:

[0061] Die Viskosität der flüssigen Mischung wird bei 30°C mit einem Brookfield -Viskosimeter bestimmt.

[0062] Die mechanischen Eigenschaften der Formulierungen werden an dreidimensionalen Körpern bestimmt, die mit Hilfe eines He/Cd- oder Ar/UV-Lasers hergestellt werden.

[0063] Die Photoempfindlichkeit der Formulierungen wird an sog. "Window-panes" bestimmt. Dabei werden einschichtige Probekörper mit verschiedenen Laserenergien hergestellt und die erhaltenen Schichtdicken gemessen. Die graphische Darstellung der erhaltenen Schichtdicke gegen den Logarithmus der eingestrahlten Energie ergibt eine Gerade ("working curve"). Die Steigung dieser Gerade wird als Dp (Angabe in mm oder mils) bezeichnet. Die Energie, bei der die Gerade die x-Achse schneidet, wird als Ec bezeichnet (die Energie, bei der gerade noch eine Gelierung des Materials stattfindet, vgl. P. Jacobs, Rapid Prototyping and Manufacturing, Soc. of Manufacturing Engineers, 1992, S. 270 ff.)

[0064] Die Grünfestigkeit wird durch Messung des Biegemoduls (flexural modulus) 10 min. und 1 Stunde nach Herstellung des Prüfkörpers gemessen (ASTM D 790). Der Biegemodul nach der Aushärtung wird nach 1-stündiger Härtung des Prüfkörpers im UV-Licht bestimmt.

[0065] Der Curl-Faktor (CF) wird in der Stereolithographie gebraucht, um die Schrumpfeigenschaften von verschiedenen Formulierungen miteinander zu vergleichen (vgl. P. Jacobs, Rapid Prototyping and Manufacturing, Soc. of Manufacturing Engineers, 1992, S. 256ff.). Die in dieser Anmeldung angegebenen Curl-Faktoren (in %) werden an Probekörpern bestimmt, die mit dem Baustil "ACES" (vgl. P. Jacobs, Stereolithography and other RP&M Technologies, Soc. of Manufacturing Engineers, 1996, S. 156 ff.) mit einer Schichtdicke von 0,15 mm (6 mils) hergestellt werden.

[0066] Zur Bestimmung der Wasseraufnahme werden Probekörper mit dem Baustil "Quick Cast" (vgl. P. Jacobs, Stereolithography and other RP&M Technologies, 1996, S. 183ff.) hergestellt und nach vollständiger Aushärtung (60 min im UV-Licht, 30 min bei 100°C) im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann werden die Proben bei 62 bzw. 88% Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Wasseraufnahme wird durch Wägen der Proben in regelmässigen Abständen bestimmt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist, was i. a. spätestens nach 7-14 Tagen der Fall ist. In den vorliegenden Beispielen ist die Wasseraufnahme nach 14 Tagen angegeben.

## Beispiel 1:

[0067]

a) Aus den folgenden Komponenten wird in der oben angegebenen Weise eine homogene flüssige Zusammensetzung hergestellt:

14,6 g	Araldit DY 0395
42,5 g	Araldit CY 179
6,0 g	Novacure 3700
6,0 g	Sartomer 399
24,9 g	Dianol 320

## EP 0 822 445 B1

(fortgesetzt)

2,0 g	Irgacure 184
4,0 g	Cyracure UVI 6974

5

Die Viskosität dieser Mischung beträgt 800 mPa s (cps) bei 30°C.

Die Steigung der "working curve" beträgt 0,124 mm (4,9 mils), die kritische Energie  $E_c$  beträgt 12,5 mJ/cm<sup>2</sup>.

Der Biegemodul des Grünlings beträgt eine Stunde nach Herstellung in der Stereolithographieanlage 61 MPa, nach vollständiger Aushärtung 2360 Mpa.

10

Der Curl-Faktor beträgt 8,5%.

Die Wasseraufnahme eines Quick-Cast Probekörpers nach 14 Tagen bei 62% rel. Luftfeuchtigkeit ist 2,1% und 4,4% nach 14 Tagen bei 88% Luftfeuchtigkeit.

b) Eine Zusammensetzung enthaltend die folgenden Bestandteile:

15

20,0 g	Araldit DY 0395
15,0 g	Araldit DY 0396
34,0 g	Araldit CY 179
6,0 g	Bisphenol-A-diglycidylidiacrylat
6,0 g	Sartomer 9041
13,5 g	Dianol 320
1,5 g	Irgacure 184
4,0 g	Cyracure UVI 6974

20

25

zeigt vergleichbare Eigenschaften wie die unter a) beschriebenen Zusammensetzung.

**[0068]** Beispiele 2-8: Es werden weitere erfindungsgemässe Gemische in der oben beschriebenen Art hergestellt. Ihre Zusammensetzung und ihre physikalische Eigenschaften können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

30

35

40

45

50

55



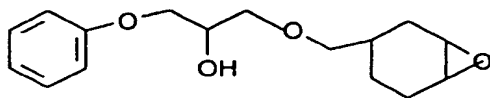
5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Komponente	Bspl. 2	Bspl. 3	Bspl. 4	Bspl. 5	Bspl. 6	Bspl. 7	Bspl. 8
Araldit GY 250 (A)					22	22	22
Araldit PY 306 (A)					23	25	20
Araldit CY 179 (A)	42,5	48	65	65			
Araldit DY 026 (A)	14,6						
Araldit DY 0395 (A)		17,5					
Araldit DY 0396 (A)					10	5	10
Cyarcure UVI 6974 (B)	4	3	0,5	0,5	4	4	4
Irgacure 184 (C)	2	0,5	2,5	2,5	1	1	1
Bisphenol A (D)				20			
Dianol 320 (D)	24,9	18,9			10	10	15
Dianol 2211 (D)			20				
Sartomer SR 399 (E)	6	6	6	6	10	10	10
Novacure 3700 (F)	6	6	6	6			
Sartomer SR 348 (F)					10	10	10
Pleximon V773 (F)					10		
Sartomer SR 238 (F)						8	8
Pyren Additiv		0,1					
Propylencarbonat Additiv						5	
Viskosität (30°C) [mPa s (cps)]	431	563	755	3350	516	346	581
Eingesetzter Laser	Ar/UV	Ar/UV	HeCd	HeCd	Ar/UV	Ar/UV	Ar/UV
Dp [mm (umgerechnet aus der Angabe in mils)]	0,120	0,132	0,128	0,112	0,121	0,100	0,134
Ec [mJ/cm <sup>2</sup> ]	12,2	29,39	15,93	18,02	34,94	25,82	38,3
Biegemodul des Grünlings nach 10 min [MPa]	0	86	247	90	395	300	663
Biegemodul des Grünlings nach 60 min [MPa]	177	348			1024	993	1087
Biegemodul des Prüfkörpers nach 60 min UV [MPa]	2370	1621			2118	2216	3141
Curl Faktor 6 ACES [%]	7	8,8	7,5	12	7,7	11,5	17
Wasseraufnahme [%], Quick Cast-strips (gehärtet: 1h, UV + 30min/100°C), 14 d bei 62 % Luftfeuchte	2,1	2,1	2,3		1,2	1,2	1,2
Wasseraufnahme [%], Quick Cast-strips (gehärtet: 1h, UV + 30min/100°C), 14 d bei 88 % Luftfeuchte	4,3	3,9	4,7		2,2	2,2	2,2

55 [0069] Beispiele 9 -11: Diese Beispiele zeigen, wie Komponenten des Typs (D4) mit OH- und Epoxygruppen hergestellt werden können.

[0070] Beispiel 9: Herstellung einer Verbindung der Formel

EP 0 822 445 B1

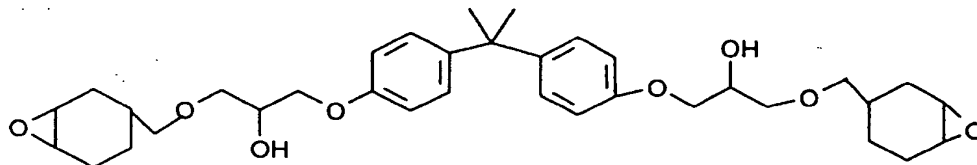


5

[0071] 56,06 g (0,5 mol) Tetrahydrobenzylalkohol werden mit 0,24g Bortrifluoridethyletherat auf 60°C erhitzt. Dann werden 75,09g (0,5 mol) Phenylglycidylether hinzuge tropft, wobei die Temperatur mit einem Eisbad bei 60°C gehalten wird. Es wird noch ca. 2 Stunden weitergerührt. Dann werden 6,6g Florisil (Magnesiumsilicat, Adsorptionsmittel) hinzugefügt, und die Mischung heiss abfiltriert. 100 g (0,38 mol) des so erhaltenen Produkts werden in 240 ml Chloroform gelöst. Dann werden 196 g 8%-iges Wasserstoffperoxid (0,46 mol), 3 g Aliquat 336 (Tricaprylmethylammoniumchlorid), 6,2 g Natriumwolframat Dihydrat und 3,8 g Phosphorsäure hinzugefügt. Die Mischung wird unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach ca. 1 Stunde wird die Mischung abgekühlt, die organische Phase isoliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Eindampfen des Lösungsmittels werden 85,65g (81%) einer viskosen, gelblichen Flüssigkeit mit einem Epoxidgehalt von 3,59 Äqu./kg (65% der Theorie) erhalten.

15

[0072] Beispiel 10: Herstellung einer Verbindung der Formel



20

25

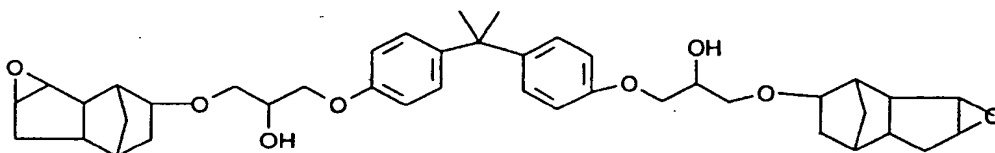
[0073] 250 g (2,23 mol) Tetrahydrobenzylalkohol werden mit 1,2g Bortrifluoridethyletherat auf 60°C erhitzt. Dann werden 415,46g (1,12 mol) Bisphenol A diglycidylether (Araldit GY 250) hinzuge tropft, wobei die Temperatur auf ca. 60°C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe werden 33,3 g Florisil hinzugefügt, mit Chloroform verdünnt und filtriert. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. 73,42 g (0,13 mol) des so erhaltenen Produkts werden in 150 ml Chloroform gelöst. Dann werden 131,8 g (0,31 mol) 8%-iges Wasserstoffperoxid, 1,17 g Aliquat 336, 2,13 g Natriumwolframat Dihydrat und 1,27 g Phosphorsäure hinzugefügt. Die Mischung wird ca. 6 Stunden unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Dann wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

30

35

Ausbeute: 64,9 g (83,6%), Epoxidgehalt 2,1 Äqu./kg (63,4% der Theorie)

[0074] Beispiel 11: Herstellung einer Verbindung der Formel



40

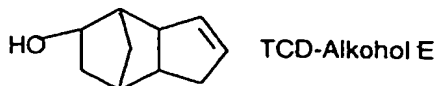
45

[0075] 87,13 g (0,58 mol) TCD Alkohol E\* (Hoechst, ungesättigter Tricyclohexylalkohol) werden mit 0,34 g Bortrifluoridethyletherat auf 60°C erhitzt. Dann werden 100 g (0,29 mol) Bisphenol A diglycidylether (Araldit GY 250) hinzuge tropft, wobei die Temperatur auf 60°C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird noch ca. 2 Stunden weitergerührt. Dann werden 9,4 g Florisil hinzugefügt, mit Chloroform verdünnt und filtriert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. 185 g (0,29 mol) des so erhaltenen Produkts werden in 300 ml Chloroform gelöst. Dann werden 295,9 g (0,7 mol) 8%-iges Wasserstoffperoxid, 2,62 g Aliquat 336, 4,75 g Natriumwolframat Dihydrat und 2,84 g Phosphorsäure hinzugefügt. Die Mischung wird bei 60°C während ca. 5 Stunden lang gerührt. Die organische Phase wird danach abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen.

50

55

Ausbeute: 194,2 g (99%), Epoxidgehalt 2,35 Äqu./kg (79,3% der Theorie).



[0076] Beispiele 12 - 15: Weitere Gemische werden wie oben beschrieben hergestellt. Ihre Zusammensetzung und ihre physikalischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Komponente		Bspl. 12	Bspl. 13	Bspl. 14	Bspl. 15
Araldit GY 250	(A)	20	48	25	26
Araldit PY 306	(A)	22		25	26
Araldit DY 0395	(A)	15	20	15	15
Cyrcure UVI 6974	(B)	4	1	4	4
Irgacure 184	(C)	1	1	1	1
Dianol 320	(D)	10			
Ricinusöl	(D)		10	10	
1,6-Hexanediol	(D)				8
Compound of Ex. 9	(D)	8			
Sartomer SR 399	(E)	10	10	10	10
Novacure 3700	(F)	10	10	10	10
Viskosität (30°C) [mPa s (cps)]		5810	1030	3770	1210
Eingesetzter Laser		Ar/UV	He/Cd	Ar/UV	Ar/UV
Dp [mm (umgerechnet aus der Angabe in mils)]		3.73	3.49	4.37	3.78
Ec [mJ/cm <sup>2</sup> ]		25.91	19.23	30.33	16.7
Biegemodul des Grünlings nach 10 min [MPa]			0	200	
Biegemodul des Grünlings nach 60 min [MPa]			110	394	
Biegemodul des Prüfkörpers nach 60 min UV [MPa]		626	955	2159	1917
Curl Faktor 6 ACES [%]		4.5	18	9.8	20.8
Wasseraufnahme [%], Quick Cast-strips (gehärtet: 1h, UV + 30min/100°C), 14 d bei 62 % Luftfeuchte		1.4	1	1.1	1.6
Wasseraufnahme [%], Quick Cast-strips (gehärtet: 1h, UV + 30min/100°C), 14 d bei 88 % Luftfeuchte		2.8	1.6	2.1	3

#### Patentansprüche

1. Flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung, die neben einer flüssigen, radikalisch polymerisierbaren Komponente zumindest die folgenden weiteren Komponenten enthält:

- (A) 40 bis 80 Gewichtsprozent eines flüssigen difunktionellen oder höherfunktionellen Epoxidharzes oder eines flüssigen Gemisches bestehend aus difunktionellen oder höherfunktionellen Epoxidharzen;  
 (B) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines kationischen Photoinitiators oder eines Gemisches kationischer Photoinitiatoren; und  
 (C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines radikalischen Photoinitiators oder eines Gemisches radikalischer Photoinitiatoren; und  
 (D) bis zu 40 Gewichtsprozent einer spezifischen Hydroxylverbindung,

# EP 0 822 445 B1

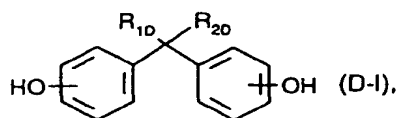
dadurch gekennzeichnet ist, dass  
die Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- (D1) phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen,
- (D2) phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt sind,
- (D3) aliphatischen Hydroxylverbindungen mit maximal 80 Kohlenstoffatomen,
- (D4) Verbindungen mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Epoxidgruppe und
- (D5) einem Gemisch aus mindestens 2 der unter (D1) bis (D4) genannten Verbindungen,

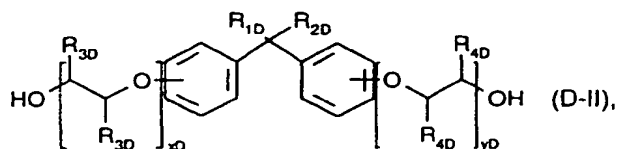
und in den Zusammensetzungen in einer Menge von mindestens 2 Gewichtsprozent enthalten ist,  
die radikalisch polymerisierbare Komponente zumindest  
(E) 4 bis 30 Gewichtsprozent mindestens eines flüssigen Poly(meth-)acrylats mit einer (Meth-)Acrylatfunktionalität von grösser als 2 enthält, und  
zumindest eine der Komponenten (A) oder (D) Substanzen enthält, die aromatische Kohlenstoffringe in ihrem Molekül aufweisen.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die mindestens 5 Gewichtsprozent der Komponente (D) enthält.
3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei der die Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

(D1) den Dihydroxybenzolen, Trihydroxybenzolen und den Verbindungen der Formel (D-I):



worin  $\text{R}_{1\text{D}}$  und  $\text{R}_{2\text{D}}$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten;  
(D2) den Verbindungen der Formel (D-II):

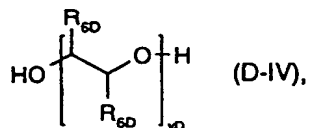


worin

$\text{R}_{1\text{D}}$  und  $\text{R}_{2\text{D}}$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe;  
 $\text{R}_{3\text{D}}$  und  $\text{R}_{4\text{D}}$  alle unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  
 $x\text{D}$  sowie  $y\text{D}$  jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeuten;

(D3) Trimethylolpropan, Glycerin, Ricinusöl (Kastoröl) und den Verbindungen der Formel (D-III) und (D-IV):

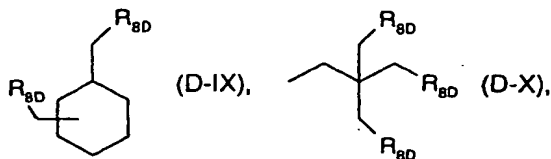
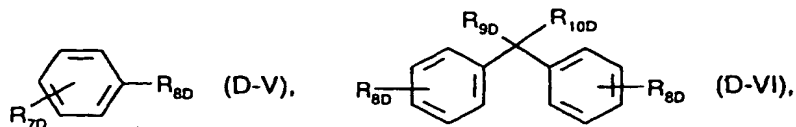




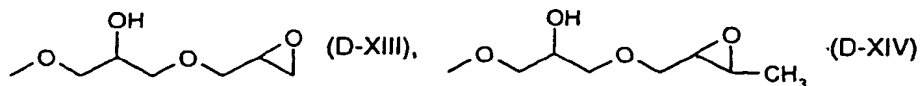
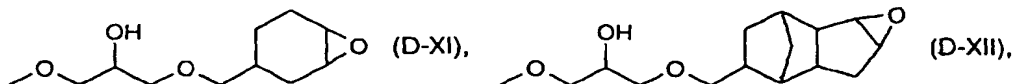
worin

$\text{R}_{8D}$  ein unverzweigter oder verzweigter (zD)-wertiger  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  Alkanrest,  
 $\text{R}_{8D}$  alle unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe  
 zD eine ganze Zahl von 1 bis 4 und  
 vD eine ganze Zahl von 2 bis 20 bedeuten; sowie

(D4) den Verbindungen der Formel (D-V), (D-VI), (D-VII), (D-VIII) (D-IX) und (D-X):



worin  $\text{R}_{7D}$ ,  $\text{R}_{9D}$  und  $\text{R}_{10D}$  jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $\text{R}_{8D}$  jeweils eine Gruppe ausgewählt aus den Gruppen der Formel (D-XI), (D-XII), (D-XIII) und (D-XIV):

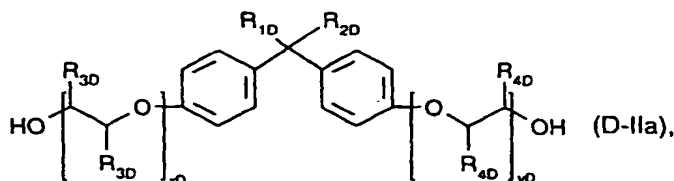


bedeuten.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die Komponente (D) aus (D2) phenolischen Ver-

bindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen besteht, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt sind.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, bei der die Komponente (D) aus (D2) den Verbindungen der Formel (D-IIa) besteht



worin

$\text{R}_{1\text{D}}$  und  $\text{R}_{2\text{D}}$  beide ein Wasserstoffatom oder beide eine Methylgruppe;  
 $\text{R}_{3\text{D}}$  und  $\text{R}_{4\text{D}}$  alle unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  
 $x$  und  $y$  jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeuten.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die als eine weitere Komponente (F) ein oder mehrere Di(meth-)acrylate enthält.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, die die Komponente (F) in einer Menge von 5 bis 40 Gewichtsprozent enthält.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der sowohl die Komponente (A) als auch die Komponente (D) Substanzen enthält, die aromatische Kohlenstoffringe in ihrem Molekül aufweisen.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, enthaltend

(A1) 20 bis 60 Gewichtsprozent eines aromatischen difunktionellen oder höherfunktionellen Polyglycidylethers oder eines flüssigen Gemisches bestehend aus aromatischen difunktionellen oder höherfunktionellen Polyglycidylethern;  
 (A2) 0 bis 50 Gewichtsprozent eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Glycidylethers;  
 (B) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines kationischen Photoinitiators oder eines Gemisches kationischer Photoinitiatoren; und  
 (C) 0,1 bis 10 Gewichtsprozent eines radikalischen Photoinitiators oder eines Gemisches radikalischer Photoinitiatoren;  
 (D) 5 bis 40 Gewichtsprozent einer phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen und/oder einer phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt ist;  
 (E) 4 bis 30 Gewichtsprozent mindestens eines flüssigen Poly(meth-)acrylats mit einer (Meth-)acrylatfunktionalität von grösser als 2,  
 (F) 0 bis 20 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Di(meth-)acrylate und  
 (G) 0 bis 10 Gewichtsprozent eines Reaktivverdünners.

10. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 enthaltend:

(A) 40 bis 80 Gewichtsprozent eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen difunktionellen oder höherfunktionellen Glycidylethers oder eines Gemisches derartiger Harze;  
 (B) 2 bis 5 Gewichtsprozent eines kationischen Photoinitiators oder eines Gemisches kationischer Photoinitiatoren, insbesondere eines Sulfoniumsalzphotoinitiators;  
 (C) 0,5 bis 2 Gewichtsprozent eines radikalischen Photoinitiators oder eines Gemisches radikalischer Photoinitiatoren, insbesondere eines 1-Hydroxyphenylketons;  
 (D) 10 bis 20 Gewichtsprozent einer phenolischen Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt ist;

(E) 4 bis 10 Gewichtsprozent mindestens eines flüssigen Poly(meth-)acrylats mit einer (Meth-)acrylatfunktionalität von grösser als 2,  
(F) 4 bis 10 Gewichtsprozent eines oder mehrerer Di(meth-)acrylate.

- 5 11. Verfahren zur Herstellung eines gehärteten Produkts, bei dem man eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit aktinischer Strahlung behandelt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem man als gehärtetes Produkt einen dreidimensionalen Formkörper herstellt, indem man den Körper aus einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 mit Hilfe einer sich  
10 wiederholenden abwechselnden Abfolge von Verfahrensschritten (a) und (b) aufbaut, wobei in Schritt (a) eine Schicht der Zusammensetzung, deren eine Begrenzung die Oberfläche der Zusammensetzung ist, mit Hilfe von geeigneter Strahlung innerhalb eines Flächenbereiches gehärtet wird, der der gewünschten Querschnittsfläche des zu bildenden dreidimensionalen Körpers in der Höhe dieser Schicht entspricht, in Schritt (b) die frisch gehärtete Schicht mit einer neuen Schicht der strahlungshärtbaren flüssigen Zusammensetzung überschichtet wird, diese  
15 Abfolge der Schritte (a) und (b) solange wiederholt wird, bis ein Körper mit der gewünschten Form gebildet ist und dieser Körper gegebenenfalls nachgehärtet wird.

# Revendications

- 20 1. Composition liquide durcissable sous l'action du rayonnement, qui contient en plus d'un composant liquide polymérisable sous l'action de radicaux libres au moins les autres composants suivants :

- (A) 40 à 80 pour cent en poids d'une résine époxyde liquide difonctionnelle ou à plus haute fonctionnalité ou  
25 d'un mélange liquide constitué de résines époxyde liquide difonctionnelle ou à plus haute fonctionnalité;  
(B) 0,1 à 10 pour cent en poids d'un photoinitiateur cationique ou d'un mélange de photoinitiateurs cationiques;  
et  
(C) 0,1 à 10 pour cent en poids d'un photoinitiateur radicalaire ou d'un mélange de photoinitiateurs radicalaires;  
et  
30 (D) jusqu'à 40 pour cent -en poids d'un composé hydroxyle spécifique,

caractérisé en ce que,  
le composant (D) est choisi parmi :

- 35 (D1) des composés phénoliques ayant au moins 2 groupes hydroxyle,  
(D2) des composés phénoliques ayant au moins 2 groupes hydroxyle, qui ont réagi avec des groupes oxyde d'éthylène, oxyde de propylène ou avec des groupes oxyde d'éthylène et oxyde de propylène,  
(D3) des composés hydroxyle aliphatiques ayant au maximum 80 atomes de carbone,  
(D4) des composés ayant au moins un groupe hydroxyle et au moins un groupe époxyde et  
40 (D5) un mélange d'au moins 2 des composés mentionnés en (D2) à (D4),

et est contenu dans les compositions en une quantité d'au moins 2 pour cent en poids,  
le composant polymérisable sous l'action de radicaux libres contient au moins

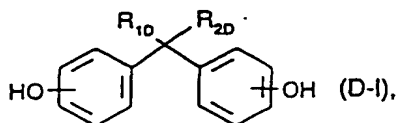
- (E) 4 à 30 pour cent en poids d'au moins un poly(méth)acrylate liquide ayant une fonctionnalité (méth)acrylate  
45 supérieure à 2, et  
au moins l'un des composants (A) ou (D) contient des substances, qui présentent des cycles aromatiques dans leur molécule.

2. Composition selon la revendication 1, qui contient au moins 5 pour cent en poids du composant (D).

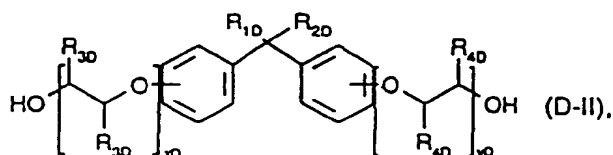
- 50 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle le composant (D) est choisi parmi

(D1) les dihydroxybenzènes, les trihydroxybenzènes et les composés de formule (D-1) :

55



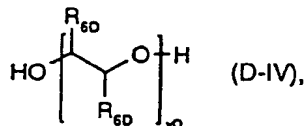
dans laquelle  $\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{20}$  représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;  
(D2) les composés de formule (DII) :



dans laquelle

$\text{R}_{10}$  et  $\text{R}_{20}$  représentent respectivement un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle;  
 $\text{R}_{30}$  et  $\text{R}_{40}$  représentent tous indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et  
 $x$  et  $y$  représentent respectivement un nombre entier allant de 1 à 15;

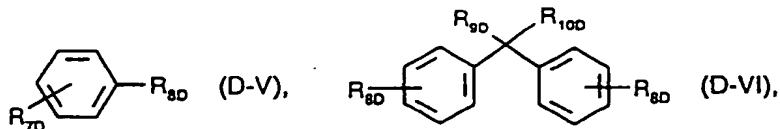
(D3) le triméthylolpropane, la glycérine, l'huile de ricin (huile de castor) et les composés des formules (D-III) et (D-IV) :



dans lesquelles

$\text{R}_{50}$  représente un groupe alcane en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_{20}$  de valence  $z$  non ramifié ou ramifié,  
tous les  $\text{R}_{60}$  représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,  
 $z$  représente un nombre entier allant de 1 à 4 et  $v$  représente un nombre entier allant de 2 à 20; et

(D4) les composés des formules (D-V), (D-VI), (D-VII), (D-VIII), (D-IX) et (D-X) :

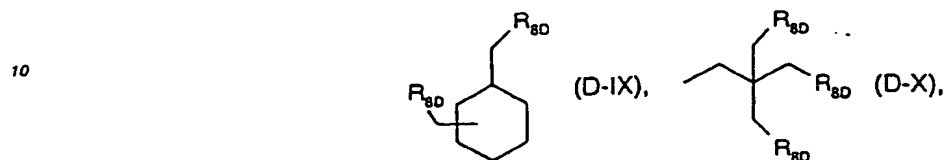




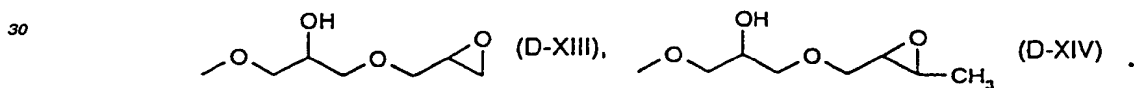
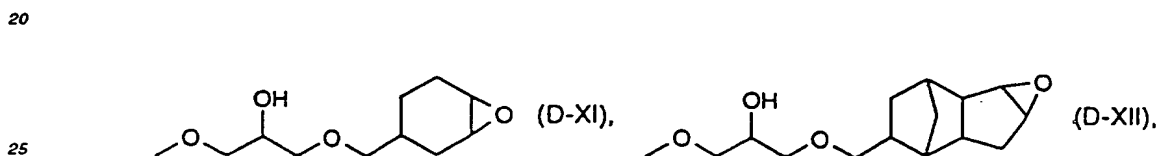
EP 0 822 445 B1

(alkyle en  $C_3-C_{20}$ )- $R_{8D}$  (D-VII),

5  $R_{8D}$ -(alkylène en  $C_3-C_{20}$ )- $R_{8D}$  (D-VIII),

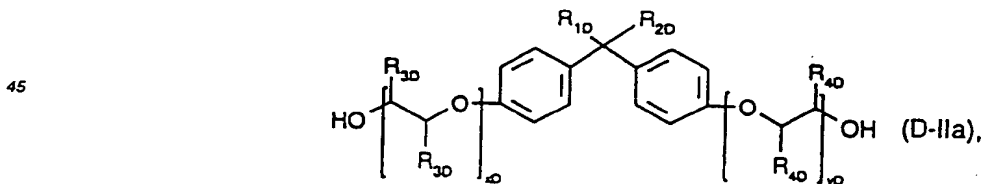


15 dans lesquelles  $R_{7D}$ ,  $R_{9D}$  et  $R_{10D}$  représentent respectivement un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et  $R_{8D}$  représente respectivement un groupe choisi parmi les groupes des formules (D-XI), (D-XII), (D-XIII) et (D-XIV) :



35 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le composant (D) est constitué de composés phénoliques (D2) ayant au moins deux groupes hydroxyle, qui ont réagi avec l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou avec l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène.

40 5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le composant (D) de type (D2) est constitué de composés de formule (D-IIa) :



50 dans laquelle

55  $R_{10}$  et  $R_{20}$  représentent tous les deux un atome d'hydrogène ou tous les deux un groupe méthyle;  
 $R_{3D}$  et  $R_{4D}$  représentent tous indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle  
et  
 $xD$  et  $yD$  représentent respectivement un nombre entier allant de 1 à 15.

## EP 0 822 445 B1

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, qui contient comme autre composant (F) un ou plusieurs di(méth)acrylates.
7. Composition selon la revendication 6, qui contient le composant (F) en une quantité de 5 à 40 pour cent en poids.
8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle aussi bien le composant (A) que le composant (D) également contient des substances, qui présentent des cycles hydrocarbonés aromatiques dans leur molécule.
9. Composition selon l'une des revendication 1 à 8, contenant
- (A1) 20 à 60 pour cent en poids d'un éther polyglycidyle aromatique difonctionnel ou à fonctionnalité supérieure ou d'un mélange liquide constitué d'éthers polyglycidyliques difonctionnels ou à fonctionnalité supérieure;
  - (A2) 0 à 50 pour cent en poids d'un éther glycidyle aliphatique ou cycloaliphatique;
  - (B) 0,1 à 10 pour cent en poids d'un photoinitiateur cationique ou d'un mélange de photoinitiateurs cationiques; et
  - (C) 0,1 à 10 pour cent en poids d'un photoinitiateur radicalaire ou d'un mélange de photoinitiateurs radicalaires;
  - (D) 5 à 40 pour cent en poids d'un composé phénolique ayant au moins 2 groupes hydroxyle et/ou d'un composé phénolique ayant au moins 2 groupes hydroxyle, qui a réagi avec l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou avec l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène;
  - (E) 4 à 30 pour cent en poids d'au moins un poly(méth)acrylate liquide ayant une fonctionnalité (méth)acrylate supérieure à 2,
  - (F) 0 à 20 pour cent en poids d'un ou de plusieurs di(méth)acrylates et
  - (G) 0 à 10 pour cent en poids d'un diluant réactif.
10. Composition selon la revendication 1 contenant :
- (A) 40 à 80 pour cent en poids d'un éther glycidyle aliphatique et/ou cycloaliphatique difonctionnel ou à fonctionnalité supérieure ou d'un mélange de telles résines;
  - (B) 2 à 5 pour cent en poids d'un photoinitiateur cationique ou d'un mélange de photoinitiateurs cationiques, en particulier d'un photoinitiateur de type sel de sulfonium;
  - (C) 0,5 à 2 pour cent en poids d'un photoinitiateur radicalaire ou d'un mélange de photoinitiateurs radicalaires, en particulier d'une 1-hydroxyphénylcétone;
  - (D) 10 à 20 pour cent en poids d'un composé phénolique ayant au moins 2 groupes hydroxyle, qui a réagi avec l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène ou avec l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène;
  - (E) 4 à 10 pour cent en poids d'au moins un poly(méth)acrylate liquide ayant une fonctionnalité (méth)acrylate supérieure à 2,
  - (F) 4 à 10 pour cent en poids d'un ou de plusieurs di(méth)acrylates.
11. Procédé pour la préparation d'un produit durci, dans lequel on traite une composition selon l'une des revendications 1 à 10 avec du rayonnement actinique.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel on prépare comme produit durci une pièce de forme tridimensionnelle, dans lequel on construit la pièce en partant d'une composition selon l'une des revendications 1 à 10 au moyen au moyen d'une suite alternative répétitive d'étapes de procédé (a) et (b), dans laquelle à l'étape (a) on durcit une couche de la composition, dont une limite est la surface de la composition, au moyen de rayonnement approprié à l'intérieur d'un domaine de la surface, qui correspond pour la hauteur de cette couche à la surface de la coupe transversale souhaitée de l'objet tridimensionnel à fabriquer, à l'étape (b) la couche fraîchement durcie est recouverte d'une nouvelle couche de la composition liquide durcissable sous l'action du rayonnement, on répète la suite des étapes (a) et (b) jusqu'à ce qu'on produise une pièce ayant la forme souhaitée et que cette pièce soit éventuellement durcie postérieurement.

### Claims

1. A liquid, radiation-curable composition which in addition to a liquid, free-radically polymerizable component comprises at least the following additional components:

EP 0 822 445 B1

(A) from 40 to 80 per cent by weight of a liquid difunctional or more highly functional epoxy resin or of a liquid mixture consisting of difunctional or more highly functional epoxy resins;

(B) from 0.1 to 10 per cent by weight of a cationic photoinitiator or of a mixture of cationic photoinitiators; and

(C) from 0.1 to 10 per cent by weight of a free-radical photoinitiator or of a mixture of free-radical photoinitiators; and

(D) up to 40 per cent by weight of a hydroxy compound,

in which composition

component (D) is selected from the group consisting of:

(D1) phenolic compounds having at least 2 hydroxyl groups,

(D2) phenolic compounds having at least 2 hydroxyl groups, which are reacted with ethylene oxide, propylene oxide or with ethylene oxide and propylene oxide,

(D3) aliphatic hydroxy compounds having not more than 80 carbon atoms,

(D4) compounds having at least one hydroxyl group and at least one epoxide group, and

(D5) a mixture of at least 2 of the compounds mentioned under (D1) to (D4),

and component (D) is present in the composition in a quantity of at least 2 per cent by weight;

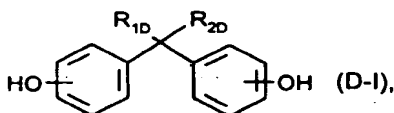
the free-radically polymerizable component comprises at least (E) from 4 to 30 per cent by weight of at least one liquid poly(meth)acrylate having a (meth)acrylate functionality of more than 2; and

at least one of components (A) and (D) comprises substances which have aromatic carbon rings in their molecule.

2. A composition according to claim 1, which contains at least 5 per cent by weight of component (D).

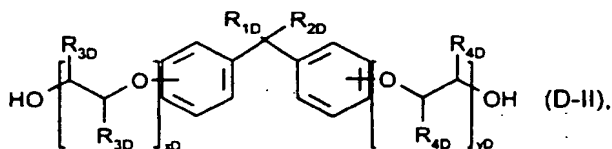
3. A composition according to either of claims 1 and 2, in which component (D) is selected from the group consisting of

(D1) the dihydroxybenzenes, trihydroxybenzenes and the compounds of the formula (D-I):



in which  $R_{1D}$  and  $R_{2D}$  are a hydrogen atom or a methyl group;

(D2) the compounds of the formula (D-II):



in which

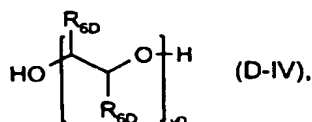
$R_{1D}$  and  $R_{2D}$  are each a hydrogen atom or a methyl group;

$R_{3D}$  and  $R_{4D}$  are all, independently of one another, a hydrogen atom or a methyl group, and

$x_D$  and  $y_D$  are each an integer from 1 to 15;

(D3) trimethylolpropane, glycerol, castor oil and the compounds of the formulae (D-III) and (D-IV):

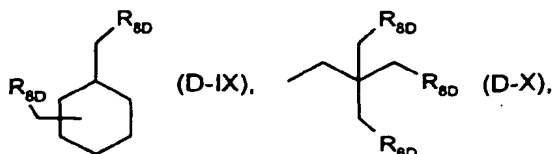
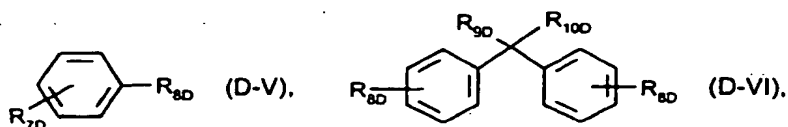




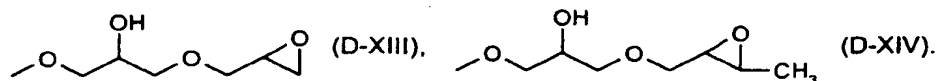
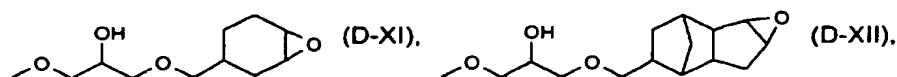
in which

$\text{R}_{5\text{D}}$  is an unbranched or branched ( $z\text{D}$ )-valent  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ alkane residue,  
all radicals  $\text{R}_{6\text{D}}$ , independently of one another, are a hydrogen atom or a methyl group,  
 $z\text{D}$  is an integer from 1 to 4 and  
 $v\text{D}$  is an integer from 2 to 20; and also

(D4) the compounds of the formulae (D-V), (D-VI), (D-VII), (D-VIII) (D-IX) and (D-X):

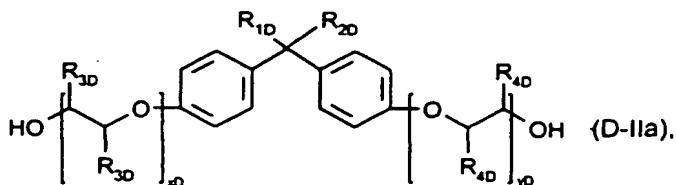


in which  $\text{R}_{7\text{D}}$ ,  $\text{R}_{9\text{D}}$  and  $\text{R}_{10\text{D}}$  are each a hydrogen atom or a methyl group and each  $\text{R}_{8\text{D}}$  is a group selected from the groups of the formulae (D-XI), (D-XII), (D-XIII) and (D-XIV):



4. Composition according to any of claims 1 to 3, in which component (D) consists of (D2) phenolic compounds having at least 2 hydroxyl groups which are reacted with ethylene oxide, propylene oxide or with ethylene oxide and propylene oxide.

5. Composition according to claim 4, in which component (D) consists of (D2) the compounds of the formula (D-IIa)



10 in which

$\text{R}_{1D}$  and  $\text{R}_{2D}$  are both a hydrogen atom or a methyl group;  
 $\text{R}_{3D}$  and  $\text{R}_{4D}$  are all, independently of one another, a hydrogen atom or a methyl group, and  
 $x_D$  and  $y_D$  are each an integer from 1 to 15.

- 15
6. A composition according to any of claims 1 to 5, which as an additional component (F) contains one or more di(meth)acrylates.
  7. A composition according to claim 6, which contains component (F) in a quantity of from 5 to 40 per cent by weight.
  8. A composition according to any of claims 1 to 7, in which both component (A) and component (D) comprise substances having aromatic carbon rings in their molecule.
  9. A composition according to any of claims 1 to 8, comprising

25 (A1) from 20 to 60 per cent by weight of an aromatic difunctional or more highly functional polyglycidyl ether or of a liquid mixture consisting of aromatic difunctional or more highly functional polyglycidyl ethers;  
 (A2) from 0 to 50 per cent by weight of an aliphatic or cycloaliphatic glycidyl ether;  
 (B) from 0.1 to 10 per cent by weight of a cationic photoinitiator or of a mixture of cationic photoinitiators; and  
 (C) from 0.1 to 10 per cent by weight of a free-radical photoinitiator or of a mixture of free-radical photoinitiators;  
 (D) from 5 to 40 per cent by weight of a phenolic compound having at least 2 hydroxyl groups and/or of a phenolic compound having at least 2 hydroxyl groups which is reacted with ethylene oxide, propylene oxide or with ethylene oxide and propylene oxide;  
 (E) from 4 to 30 per cent by weight of at least one liquid poly(meth)acrylate having a (meth)acrylate functionality of more than 2,  
 (F) from 0 to 20 per cent by weight of one or more di(meth)acrylates and  
 (G) from 0 to 10 per cent by weight of a reactive diluent.

- 40 10. A composition according to claim 1, comprising:

45 (A) from 40 to 80 per cent by weight of an aliphatic and/or cycloaliphatic difunctional or more highly functional glycidyl ether or of a mixture of such resins;  
 (B) from 2 to 5 per cent by weight of a cationic photoinitiator or of a mixture of cationic photoinitiators, particularly of a sulfonium salt photoinitiator;  
 (C) from 0.5 to 2 per cent by weight of a free-radical photoinitiator or of a mixture of free-radical photoinitiators, particularly of a 1-hydroxy phenyl ketone;  
 (D) from 10 to 20 per cent by weight of a phenolic compound having at least 2 hydroxyl groups which is reacted with ethylene oxide, propylene oxide or with ethylene oxide and propylene oxide;  
 (E) from 4 to 10 per cent by weight of at least one liquid poly(meth)acrylate having a (meth)acrylate functionality of more than 2, and  
 (F) from 4 to 10 per cent by weight of one or more di(meth)acrylates.

- 55 11. A method of producing a cured product, in which a composition according to any of claims 1 to 10 is treated with actinic radiation.
12. A method according to claim 11, in which the cured product produced is a three-dimensional shaped article and in which the article is built up from a composition according to any of claims 1 to 10 with the aid of a repeating, alternating sequence of steps (a) and (b); in step (a), a layer of the composition, one boundary of which is the

**EP 0 822 445 B1**

surface of the composition, is cured with the aid of appropriate radiation within a surface region which corresponds to the desired cross-sectional area of the three-dimensional article to be formed, at the height of this layer, and in step (b) the freshly cured layer is covered with a new layer of the radiation-curable, liquid composition, this sequence of steps (a) and (b) being repeated until an article having the desired shape is formed and this article is, if desired, subjected to post-curing.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55